

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **2000-178431**
 (43) Date of publication of application : **27.06.2000**

(51) Int.CI.

C08L 69/00
 B29C 45/00
 C08G 64/16
 C08K 5/524
 G02B 1/04
 G11B 7/24
 G11B 7/26
 // B29K 69:00

(21) Application number : **10-356081**
 (22) Date of filing : **15.12.1998**

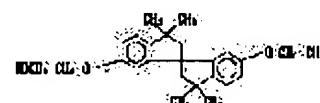
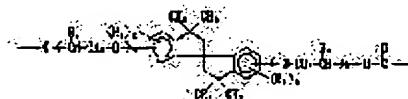
(71) Applicant : **MITSUI CHEMICALS INC**
 (72) Inventor : **OTSUJI ATSUE
 SUZUKI RIHOKO
 MARUBAYASHI HIROMASA
 TAKUMA HIROSUKE**

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION, OPTICAL PART AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polycarbonate resin composition scarcely being colored, excellent in transparency, mechanical physical properties heat resistance, etc., having low birefringence, excellent in moldability and useful for optical parts by mixing a specific polycarbonate copolymer with a phosphite ester compound at a specific ratio.

SOLUTION: This polycarbonate resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a polycarbonate copolymer comprising repeating structural units of formulas I and II [R₁, R₃ are each an alkyl or the like; R₂ is H or the like; (k) is 0-3; (m) and (n) are each 0-20, provided that (m)+(n) is not zero], preferably containing the repeating structural units of formula I in amount of 5-90 mol.%, and preferably having a weight-average mol.wt. of 10,000-150,000, and (B) 0.0005-5 pts.wt of a phosphite ester compound [for example, tris(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphite]. The component A is obtained, for example, by reacting a compound of formula II with a compound of formula IV, etc.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-178431

(P2000-178431A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int.Cl.
C 08 L 69/00
B 29 C 45/00
C 08 G 64/16
C 08 K 5/524
G 02 B 1/04

識別記号

F I
C 08 L 69/00
B 29 C 45/00
C 08 G 64/16
C 08 K 5/524
G 02 B 1/04

コード(参考)
4 F 2 0 6
4 J 0 0 2
4 J 0 2 9
5 D 0 2 9
5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-356081

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成10年12月15日(1998.12.15)

(72)発明者 大辻 淳夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 理穂子

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(74)代理人 100075247

弁理士 最上 正太郎

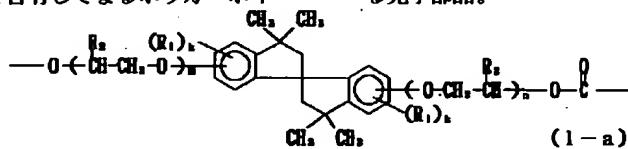
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物、光学部品およびその製造方法

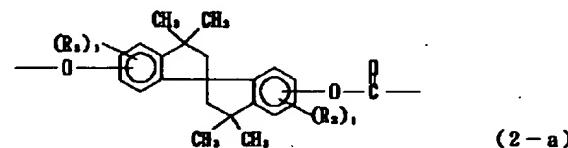
(57)【要約】

【解決手段】 一般式(1-a)および(2-a)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

ト共重合体と、亜リン酸エステル化合物とを含むポリカーボネート樹脂組成物、該樹脂組成物を成形して得られる光学部品。



(1-a)



(2-a)

(上式中、R₁ および R₃ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基あるいはハロゲン原子を、R₂ は水素原子またはメチル基を、k および l はそれぞれ独立に0~3の整数を、m および n はそれぞれ独立に0~20の整数を表す。但し、m+n は0ではない)

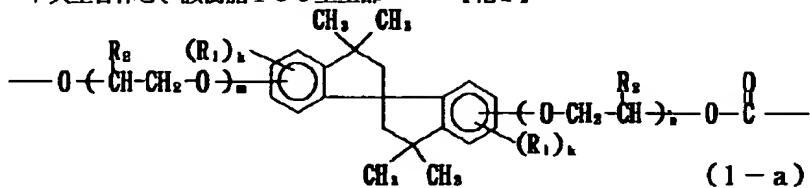
【効果】 着色が極めて少なく、透明性、機械物性、耐熱性等に優れ、且つ、低複屈折性を有し、さらには溶融流動性が良好で成形加工性に優れており、光ディスク基板等の光学部品に、極めて有用な樹脂組成物を提供する。

1

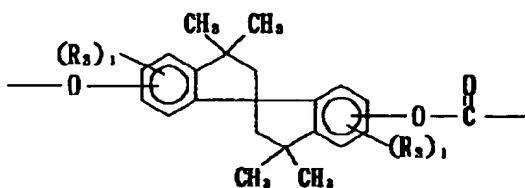
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1-a)および一般式(2-a)(化1)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体と、該樹脂100重量部*の



(1-a)



(2-a)

(上式中、R₁ および R₂ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、R₂ は水素原子またはメチル基を表し、k および n はそれぞれ独立に 0～3 の整数を表し、m および n はそれぞれ独立に 0～20 の整数を表す。但し、m+n は 0 ではあることはない)

【請求項2】 ポリカーボネート共重合体が、一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される全繰り返し構造単位中に、一般式(1-a)で表される繰り返し構造単位を 5～90 モル%含むものである請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 ポリカーボネート共重合体の重量平均分子量が 10000～150000 である請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られる光学部品。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を用いて光学部品を製造するにあたり、樹脂温度 220～350°C、金型温度 50～150°C で射出成形することを特徴とする光学部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の繰り返し単位を含有してなるポリカーボネート共重合体とアリン酸エステル化合物を含むポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらには、該樹脂組成物を成形して得られる光学部品およびその製造方法に関する。本発明の樹脂組成物は、着色が極めて少ない上、透明性、機械物性、耐熱性等に優れ、且つ、低複屈折性を有し、さらには溶融流動性が良好で成形加工性に優れており、光ディスク基板、ピックアップレンズ、液晶セル用プラスチック基板、プリズム、光ファイバーなどを代表とする光学部品に有用である。

*に対して、0.0005～5重量部のアリン酸エステル化合物とを含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】

※【0002】

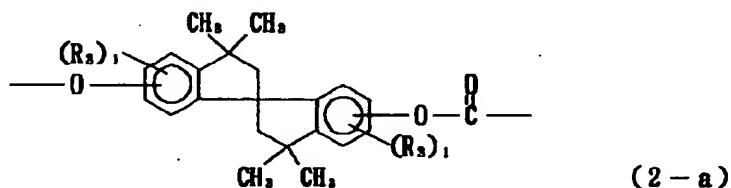
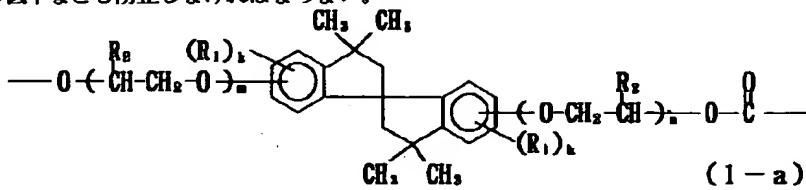
【従来の技術】ポリカーボネートは、エンジニアリングプラスチックとして、自動車、電気、光学分野で幅広く使用されている。現在、幅広く使用されているポリカーボネートは、通常、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと称する)とホスゲン等のハロゲン化カルボニル化合物より製造されている。ビスフェノールAより製造されるポリカーボネートは、透明性、耐熱性、低透湿性、耐衝撃性、寸法安定性等の特性をバランス良く備えた樹脂であって広く用いられており、特に近年、光ディスク基板等の光学部品分野で使用されている。しかしながら、これらの情報記録媒体として使用される光ディスクにおいては、ディスク本体をレーザー光線が通過するために、ディスク基板は透明であることは勿論のこと、読みとり誤差を少なくするために光学的均質性を有することが強く求められている。

【0003】例えば、ビスフェノールAから製造されるポリカーボネートを用いた場合には、ディスク基板成型時の樹脂の冷却および流動過程において生じた熱応力、分子配向、ガラス転移点付近の容積変化等による残留応力が原因となり、レーザー光線がディスク基板を通過する際に複屈折が生じる。この複屈折に起因する光学的不均一性が大きいことは、例えば、記録された情報の読みとり誤りを生じるなど、光ディスク基板等の光学部品にとって致命的欠陥となる。さらに、該ポリカーボネートは溶融時の粘度が高いため、例えば、記録密度を高めるためにより小さなピット径を有するディスク基板を射出成形して得るのが非常に困難である等、成形加工性に問題があった。

【0004】このような問題点を解決する方法として種々の新しいポリマーが提案されている。例えば、スピロビインダノール単独のポリカーボネート、またはスピロビインダノールとビスフェノールAとの共重合ポリカ

ボネットが開示されている（特開昭63-314235号公報など）。しかしながら、前者のポリカーボネットは低複屈折であるものの、例えば、成形加工した際に成形物にクラックが生じるなど、透明性や機械強度が悪く、実用的に問題点を有していた。また、後者のポリカーボネットはビスフェノールAの含有率の増加に伴い、透明性および機械物性は向上するものの、複屈折が大きくなり、上述したような情報記録媒体等の光学部品としての使用には問題点があった。また、これらのポリカーボネットは、既存のビスフェノールAから製造されるポリカーボネットに比較して、溶融時の粘度はいくらか低くなっているものの、上述したような精密加工性を要求される情報記録媒体用のディスク基板を射出成形して得るには実用上、十分な溶融流動性を有しているとは言い難く、これらの問題点の解決が強く望まれていた。

【0005】本発明者らは、既に、後記一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネット共重合体が、上記の問題点を克服し、光学部品用に有用な、透明性、機械物性、耐熱性等が良好で、且つ、低複屈折性を有し、さらには溶融流動性が良好で成形加工性に優れていることを見い出し出願している（特願平9-357664号）。しかし、光学部品用途においては、使用される樹脂に対してとりわけ高い透明性が要求されている。すなわち、光学部品の成形用樹脂にあっては、成形直後あるいは初期色相が良好であることは当然であるが、経年劣化による黄変や透明性の低下なども防止しなければならない。*



(上式中、R₁ および R₂ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、R₂ は水素原子またはメチル基を表し、k および l はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、m および n はそれぞれ独立に0～20の整数を表す。但し、m+nは0ではあることはない）

【0009】また、本発明は、②ポリカーボネット共重合体が、一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される全繰り返し構造単位中に、一般式(1-a)で表される繰り返し構造単位を5～90モル%含むものである前記①のポリカーボネット樹脂組成物、

*また、前述のように、より狭いトラック幅、より短いトラック長を有する高記録密度のディスク基板等の成形においては、転写性を高めるために、通常、約250～300°Cあるいはそれ以上の高温において行う必要があり、色相の悪化、透明性の低下などが起こりやすく、非常に優れた溶融成形時の安定性を有する樹脂組成物が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の問題点を克服し、成形時の着色が極めて少ない上に、透明性、機械物性、耐熱性等に優れ、且つ、低複屈折性を有し、さらには溶融流動性が良好で低温での成形が可能なポリカーボネット樹脂組成物ならびに該ポリカーボネット樹脂組成物を成形して得られる光学部品およびその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、①下記一般式(1-a)および一般式(2-a)（化2）で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネット共重合体と、該樹脂100重量部に対して、0.0005～5重量部のアリル酸エステル化合物とを含有することを特徴とするポリカーボネット樹脂組成物に関するものである。

【0008】

【化2】

④⑤ポリカーボネット共重合体の重量平均分子量が1000～150000である前記①または②のポリカーボネット樹脂組成物、
 ⑥前記①～③のいずれかの樹脂組成物を成形して得られる光学部品、
 ⑦前記①～③のいずれかの樹脂組成物を用いて光学部品を製造するにあたり、樹脂温度220～350°C、金型温度50～150°Cで射出成形する光学部品の製造方法、に関するものである。

【0010】

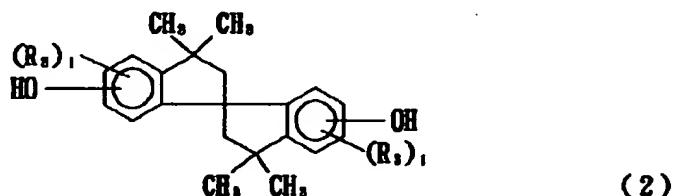
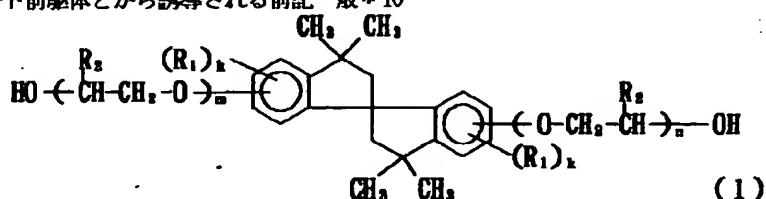
【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明

する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体と、アリシン酸エステル化合物とを含有することを特徴とするものである。本発明に係るポリカーボネート共重合体は、一般式(1)(化3)で表されるジヒドロキシ化合物と一般式(2)(化3)で表されるジヒドロキシ化合物を、カーボネート前駆体と作用させ、共重合することにより得られるものであり、一般式(1)で表される化合物とカーボネート前駆体とから誘導される前記一般式¹⁰

*式(1-a)で表される繰り返し構造単位と、一般式(2)で表される化合物とカーボネート前駆体とから誘導される前記一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位の両繰り返し構造単位を必須繰り返し構造単位として有する共重合体であって、ランダム共重合体、交互共重合体あるいはブロック共重合体のいずれであってもよい。

【0011】

【化3】



(上式中、R₁、R₂、R₃、k、l、mおよびnは前記と同じ)

【0012】これらのポリカーボネート共重合体の中でも、耐熱性、機械物性等の諸物性のバランスを考慮すると、一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される全繰り返し構造単位中に含まれる下記式(1-a)で表される繰り返し構造単位の割合は、好ましくは、5~90モル%であり、より好ましくは、10~80モル%であり、さらに好ましくは、20~70モル%である。

【0013】一般式(1-a)および一般式(2-a)において、R₁およびR₃はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基あるいはハロゲン原子を表し、好ましくは、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、ニトロ基あるいはハロゲン原子を表し、好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表す。

【0014】好ましくは、R₁およびR₃は、炭素数1~10の無置換の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~10の無置換の直鎖または分岐のアルコキシ基あるいは塩素原子であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基⁵⁰

*または塩素原子である。R₁およびR₃として、メチル基または塩素原子は特に好ましい。また、一般式(1-a)において、R₂は水素原子またはメチル基を表す。

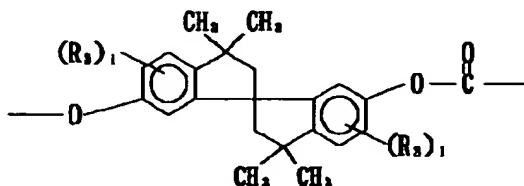
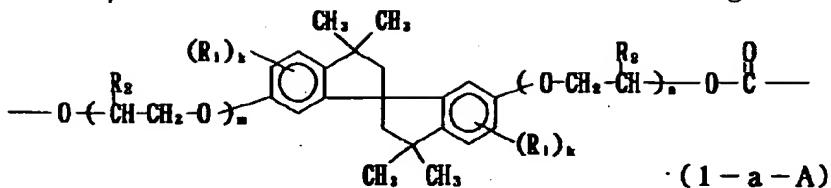
【0015】一般式(1-a)および一般式(2-a)において、kおよびlはそれぞれ独立に0~3の整数を表し、好ましくは、0、1または2であり、より好ましくは、0または1である。kおよびlとして、整数0は特に好ましい。また、一般式(1-a)において、mおよびnはそれぞれ独立に0~20の整数を表し、好ましくは、0から10の整数であり、より好ましくは、0~5の整数であり、さらに好ましくは、0~2の整数である。mおよびnとして、整数1は特に好ましい。但し、これらの場合、m+nは0であることはない。

【0016】一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位において、カーボネート結合もしくはカーボネート結合を含む置換基の置換位置は40スピロビインダン構造内のベンゼン環上で、それぞれ、4、5、6または7位であるか、4'、5'、6'または7'位である。

【0017】一般式(1-a)で表される繰り返し構造単位の中でも、下記式(1-a-A)(化4)で表される繰り返し構造単位は特に好ましく、一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位の中でも、下記式(2-a-A)(化4)で表される繰り返し構造単位は特に好ましい。

【0018】

【化4】



(式中、R₁、R₂、R₃、k、l、mおよびnは前記と同じ)

【0019】本発明に係るポリカーボネート共重合体は、前記したように、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物にカーボネート前駆体を作用させ、共重合することにより得られる(特願平9-357664号)。製造方法としては、公知の各種ポリカーボネート重合法(例えば、実験化学講座第4版、(28)高分子合成、231~242頁、丸善出版(1988年)に記載の方法で、例えば、溶液重合法、エステル交換法または界面重合法など)が用いられる。代表的には、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に、カーボネート前駆体(例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル等の炭酸ジエステル化合物、ホスゲン等のハロゲン化カルボニル化合物など)を反応させる方法が用いられる。

【0020】本発明に係るポリカーボネート共重合体の分子量としては、特に限定されるものではないが、通常、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で測定する標準ポリスチレン換算の分子量として、重量平均分子量が5000~200000であり、好ましくは、10000~150000であり、より好ましくは、15000~120000である。また、重量平均分子量と数平均分子量の比として表される多分散性インデックスとしては、特に限定されるものではないが、好ましくは、1.5~20.0であり、より好ましくは、2.0~15.0であり、さらに好ましくは、2.0~10.0である。

【0021】本発明に係るポリカーボネート共重合体は、一般式(1-a)または一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位で、異なる複数の繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体であってもよい。また、一般式(1-a)または一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位以外の他の繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体であってもよい。一般式(1-a)または一般式(2-a)で表され*

*る繰り返し構造単位以外の他の繰り返し構造単位は、一般式(1)または一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物以外の他のジヒドロキシ化合物から誘導される繰り返し構造単位であり、該ジヒドロキシ化合物としては、各種公知の芳香族ジヒドロキシ化合物または脂肪族ジヒドロキシ化合物を例示することができる。

【0022】該芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン["ビスフェノールA"]、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、30 1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)トリデカン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-エチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-n-プロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-イソアロビル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-sec-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-アリル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3',5'-ジ

メチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス(2',3',5',6'-テトラメチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) シアノメタン、1-シアノ-3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン等のビス(ヒドロキシアリール) アルカン類。

【0023】1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘプタン、1,1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(3',5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(3',5'-ジクロロ-4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) ノルボルナン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) アダマンタン等のビス(ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル等のビス(ヒドロキシアリール) エーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3,3'-ジフェニル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のビス(ヒドロキシアリール) スルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド等のビス(ヒドロキシアリール) スルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のビス(ヒドロキシアリール) スルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ケトン等のビス(ヒドロキシアリール) ケトン類。

【0024】さらには、7,7'-ジヒドロキシ-3,3',4,4'-テトラヒドロ-4,4,4',4'-テトラメチル-2,2'-スピロビ(2H-1-ベンゾピラン)、トランス-2,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、9,9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) フルオレン、3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1,6-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘキサンジオン、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシリレン、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシリレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン等が挙げられる。さらに、例えば、ビスフェノールA 2モルとイソフタロイルクロラ

イドまたはテレフタロイルクロライド1モルとを反応させることにより製造することができるエステル結合を含む芳香族ジヒドロキシ化合物も有用である。

【0025】該脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、1,2-ジヒドロキシエタン、1,3-ジヒドロキシプロパン、1,4-ジヒドロキシブタン、1,5-ジヒドロキシベンタン、3-メチル-1,5-ジヒドロキシベンタン、1,6-ジヒドロキシヘキサン、1,7-ジヒドロキシヘプタン、1,8-ジヒドロキシオクタン、1,9-ジヒドロキシノナン、1,10-ジヒドロキシデカン、1,11-ジヒドロキシウンデカン、1,12-ジヒドロキシドデカン、ジヒドロキシネオベンチル、2-エチル-1,2-ジヒドロキシヘキサン、2-メチル-1,3-ジヒドロキシプロパン等のジヒドロキシアルカン、1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン及び2,2-ビス(4'-ヒドロキシルシクロヘキシル) プロパン等のジヒドロキシシクロアルカンを挙げることができる。さらに、o-ジヒドロキシキシリレン、m-ジヒドロキシキシリレン、p-ジヒドロキシキシリレン、1,4-ビス(2'-ヒドロキシエチル) ベンゼン、1,4-ビス(3'-ヒドロキシプロピル) ベンゼン、1,4-ビス(4'-ヒドロキシブチル) ベンゼン、1,4-ビス(5'-ヒドロキシベンチル) ベンゼン、1,4-ビス(6'-ヒドロキシヘキシル) ベンゼン、2,2-ビス[4'-(2'-ヒドロキシエチルオキシ) フェニル] プロパン等のジヒドロキシ化合物を挙げることができる。

【0026】さらに、一般式(1-a)または一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位以外の他の繰り返し構造単位として、上記ジヒドロキシ化合物以外の2官能性化合物から説導される繰り返し構造単位を含有していくてもよい。すなわち、該ジヒドロキシ化合物以外の2官能性化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等の化合物が挙げられる。これらの2官能性化合物を用いることにより、カーボネート基以外に、イミノ基、エステル基、エーテル基、イミド基、アミド基、ウレタン基、ウレア基等の基を含有するポリカーボネート共重合体が得られ、本発明はかかるポリカーボネート共重合体も包含するものである。

【0027】一般式(1-a)または一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位以外の他の繰り返し構造単位を含有する場合、全繰り返し構造単位中の一般式(1-a)と一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位の占める割合は、本発明の所望の効果を損なわない範囲であれば、特に制限されるものではないが、通常、50モル%以上であり、好ましくは、70モル%以上であり、より好ましくは、90モル%以上である。本発明の

11

効果を最大限に得るためにには、他の繰り返し構造単位を含有することなく、前記一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し単位のみからなる共重合体は特に好ましい。

【0028】本発明に係るポリカーボネート共重合体において、末端基は、ヒドロキシ基、ハロホーメート基、炭酸エステル基等の反応性の末端基であってもよく、また、分子量調節剤で封止された不活性な末端基であってもよい。本発明に係るポリカーボネート共重合体中の末端基の量は特に制限はないが、通常、構造単位の総モル数に対して、0.001~10モル%であり、好ましくは、0.01~5モル%であり、より好ましくは、0.1~3モル%である。

【0029】本発明に係るポリカーボネート共重合体を前記の方法に従い重合して製造する際に、分子量を調節する目的で分子量調節剤の存在下に重合を行うことは好ましいことである。かかる分子量調節剤としては特に限定されるものではなく、公知のポリカーボネート重合の際に使用される各種既知の分子量調節剤であればよく、例えば、1価のヒドロキシ脂肪族化合物またはヒドロキシ芳香族化合物もしくはその誘導体(例えば、1価のヒドロキシ脂肪族化合物またはヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、1価のヒドロキシ脂肪族化合物またはヒドロキシ芳香族化合物のハロホーメート化合物、1価のヒドロキシ脂肪族化合物またはヒドロキシ芳香族化合物の炭酸エステルなど)、1価のカルボン酸もしくはその誘導体(例えば、1価のカルボン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、1価のカルボン酸の酸ハライド、1価のカルボン酸のエステルなど)等が挙げられる。分子量調節剤の使用量は特に制限するものでなく、目的の分子量に調節するために所望に応じて用いればよいが、通常、重合するジヒドロキシ化合物の総モル数に対して、0.001~10モル%であり、好ましくは0.01~5モル%である。

【0030】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体と、アリン酸エステル化合物とを含有することを特徴とするものである。本発明の樹脂組成物中に含まれるアリン酸エステルの量は、通常、一般式(1-a)および一般式(2-a)で表される繰り返し構造単位を含有してなるポリカーボネート共重合体100重量部に対して、0.0005~5重量部であり、好ましくは、0.001~3重量部、より好ましくは、0.01~2重量部である。

【0031】本発明のポリカーボネート樹脂組成物に使用されるアリン酸エステル化合物としては、公知の各種誘導体を使用することができる。すなわち該化合物の具体例として、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオク

10

20

30

40

50

12

チルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシルホスファイト)、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピルホスファイト)などのトリアルキルホスファイト類、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリスシクロアルキルホスファイト類、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどのトリスアリールホスファイト類、フェニル-ジデシルホスファイト、ジフェニル-イソオクチルホスファイト、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニル-デシルホスファイト、ジフェニル-トリデシルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイト類、

【0032】ビス(トリデシル)-ベンタエリスチリルジホスファイト、ジステアリル-ベンタエリスチリルジホスファイト、ジフェニル-ベンタエリスチリルジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)-ベンタエリスチリルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンタエリスチリルジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)-ベンタエリスチリルジホスファイト、テトラフェニル-ジプロピレングリコール-ジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニル-ジホスファイト等のジホスファイト類、テトラ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニルホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ベンタエリスチリルテトラホスファイト、トリラウリルトリオキソホスファイトなどを挙げることが、これらに限定されるものではない。これらのアリン酸エステル化合物は、単独もしくは2種類以上組み合わせて、使用することができる。

【0033】本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造する方法としては、特に制限はなく、通常、樹脂組成物を製造する各種公知の方法により行うことができる。すなわち、(1)重合反応後、後処理・精製工程を経て得られたポリカーボネート溶液に対して、上記アリン酸エステル化合物を添加、混合した後に、ポリマーを固体(例えば、粉体またはペレットなど)として単離する方法(溶液ブレンド法)、あるいは、(2)一旦、前記ポリカーボネート溶液からポリカーボネートを固体として単離した後、該固体に対して上記アリン酸エステル化合物を添加して、さらに公知の各種混合装置(例えば、タンブルミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーなど)により分散混合しする方法、あるいは、(3)前述の通り、各種混合機により分散混合した後、押出機、バンパリーミキサー、ロール等で

溶融混練する方法、などである。また、これらの方法を併用しても差し支えない。

【0034】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、製造時あるいは成形時に、さらに、公知の各種添加剤、例えば、酸化防止剤または熱安定剤（例えば、フェノール系、ヒンダードフェノール系、硫黄系、リン酸金属塩、アリン酸金属塩など）、紫外線吸収剤、滑剤、有機ハロゲン化合物系の難燃剤、離型剤、顔料、染料、流動性改良剤、帯電防止剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、硫酸バリウム、TiO₂などを併せて添加することができる。

【0035】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所望の効果を損なわない範囲で、製造時あるいは成形時に、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導される芳香族ポリカーボネートと配合することにより成形材料として使用することも可能である。また、さらに他のポリマーと併用して成形材料として使用することが可能である。他のポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、パラオキシベンゾイル系ポリエステル、ポリアリーレート、ポリスルフィド等が挙げられる。

【0036】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は熱可塑性であり、溶融状態で射出成形、押出成形、プローカー成形、フィラー等への含浸等が可能であり、さらには、圧縮成形、溶液キャスティングなど、各種公知の成形方法により容易に成形可能である。

【0037】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、成形材料として電気機器等のシャーシやハウジング材、電子部品、自動車部品、光ディスク等の情報記録媒体の基板、カメラや眼鏡のレンズ等の光学材料、ガラス代替の建材等に成形することが可能である。とりわけ、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、透明性、機械物性、耐熱性に優れ、且つ、低複屈折性を有し、さらに溶融流動性に優れていることから、各種光学部品用の成形材料として非常に有用である。

【0038】本発明の光学部品としては、光ディスク基板、光磁気ディスク基板などの光記録媒体基板、ピックアップレンズなどの光学レンズ、液晶セル用プラスチック基板、プリズム等の各種光学部品を挙げることができる。これらの光学部品は、上述したような従来より公知の各種成形方法（代表的には、射出成形など）により、好適に製造することができる。

【0039】本発明に係るポリカーボネート共重合体

は、汎用のビスフェノールAポリカーボネートと比較して、低複屈折であり、溶融時流動性が良好であるという特徴を有しており、比較的、低温での成形が可能となる。本発明の光学部品を製造する際に、好ましくは、樹脂温度230～340°C、金型温度60～140°Cであり、より好ましくは、樹脂温度240～330°C、金型温度70～130°Cである。成形時に樹脂温度が、あまりに高すぎると樹脂の分解、着色等が避けられなくなり、透明性が低下する。一方、樹脂温度があまりに低すぎると、溶融流動性が十分に得られず、金型の転写性が悪くなったり、複屈折が大きくなる等の問題がある。さらに、成形時の金型温度は、あまりに高すぎると離型時の変形が大きくなる等の問題が生じ、あまりに低すぎると得られる光学部品の複屈折が大きくなる等の問題が生じる。

【0040】本発明の光学部品を製造する好ましい方法は、樹脂温度220～350°C、金型温度50～150°Cの範囲で射出成形する方法である。このようにして得られる本発明の光学部品は、低複屈折性を有し、諸性能（例えば、光ディスクとしての光記録特性、耐久性など）に優れており、非常に有用である。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例および比較製造例で製造したポリカーボネートの物性の測定は以下の方法により行った。

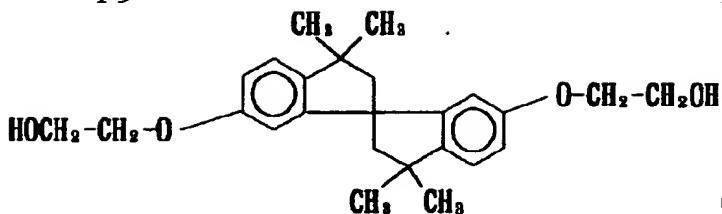
【分子量の測定】芳香族ポリカーボネートの0.2重量%クロロホルム溶液をGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）〔昭和电工（株）製、System-11〕により測定し、重量平均分子量（Mw）を求めた。尚、測定値は、標準ポリスチレン換算の値である。

【溶融粘度】島津高化式フローテスター（CFT500 A）を使用し、荷重100kgで直径0.1cm、長さ1cmのオリフィスを用いて測定した。

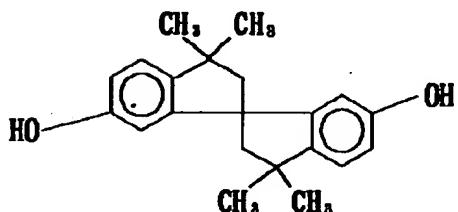
【0042】製造例1
内容量2リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却管、ホスゲン（塩化カルボニル）吹き込み用浸漬管を設けた。このフラスコに、下記式(1-1)(化5)で表されるジヒドロキシ化合物138.74g(0.35モル)、下記式(2-1)(化5)で表されるジヒドロキシ化合物46.26g(0.15モル)を装入し、さらに、末端停止剤としてフェノール0.423g(0.045モル；0.9モル%対ジオール分)、ビリジン197.75(2.50モル)およびジクロロメタン70.0gを装入した。

【0043】

【化5】



(1-1)

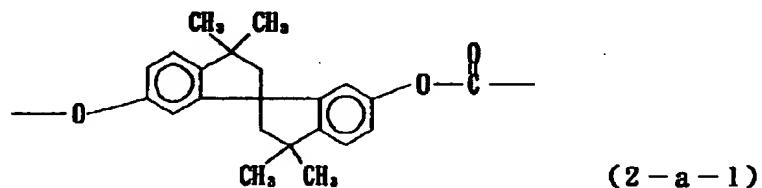
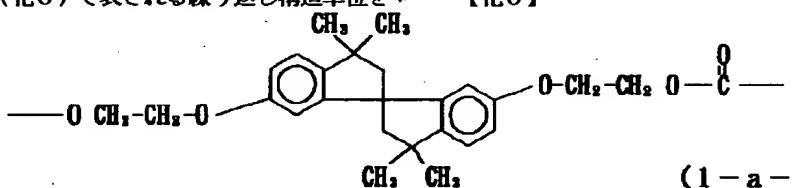


【0044】この混合物に、氷冷下、ホスゲン64..3 5g (0.65モル)を3時間かけて供給した、その後、反応混合物をさらに1時間、攪拌混合した。反応終了後、5%塩酸水溶液で洗浄して、過剰のビリジンを塩酸塩として除去した後、水層が中性になるまで水洗を繰り返した。分液して有機層を取り出して、ジクロロメタンを減圧下、留去した後、粉碎して、100°Cで1時間乾燥することにより、下記式(1-a-1)および式(2-a-1)(化6)で表される繰り返し構造単位を*

*含有してなるポリカーボネート共重合体(ランダム共重合体)を白色粉状固体で得た。重量平均分子量は980 00であった。走査熱量計(DSC-3100、マックサイエンス社製)で、0°C~300°Cの温度範囲で示差熱分析を行ったところ、ガラス転移温度(T_g)は14 20 5°Cであった。また220°Cにおける溶融粘度は550 0ボイズであった。

【0045】

【化6】



【0046】得られたポリカーボネート共重合体の1重量%重水素化クロロホルム溶液の¹H-NMRを測定した結果を下記に示した。

· ¹H-NMR δ(CDCI₃) : 1.3(s, 12H)、1.4(s, 12H)、2.3(m, 8H)、3.9~4.5(m, 8H)、6.3~7.2(m, 12H)
· IR(KBr法) : 1750 cm⁻¹、1780 cm⁻¹ [-O-C(=O)-O-]

上記¹H-NMR測定でエチレン鎖のプロトンと芳香環上のプロトンとの積分比を求ることにより、得られたポリカーボネート共重合体中の式(1-a-1)で表される繰り返し構造単位と、式(2-a-1)で表される繰り返し構造単位とのモル比は70:30であることが確認された。

※【0047】比較製造例1

ビスフェノールAとホスゲンから、下記の常法(界面重合法)に従い、公知のポリカーボネートを製造した。内容量2リットルのバッフル付きフラスコに、格子翼を備えた攪拌機、還流冷却管、ホスゲン吹き込み用浸漬管を設けた。このフラスコに、114g(0.50モル)のビスフェノールA、5.6g(1.40モル)の水酸化ナトリウム、2.58gの4-tert-ブチルフェノールおよび、600ミリリットルの脱イオン水を装入し水溶液を調製した。その後、該水溶液に600ミリリットルのジクロロメタンを添加し、2相混合物とした。この2相混合物を攪拌しながら、該混合物に59.4g(0.60モル)のホスゲンを9.9g/分の供給速度で供給した。ホスゲンの供給終了後、0.08gのトリエチルアミンを反応混合物に添加し、さらに90分間攪拌混合し

※50 ミンを反応混合物に添加し、さらに90分間攪拌混合し

た。その後、攪拌を停止し、反応混合物を分液し、ジクロロメタン相を塩酸水溶液により中和し、脱イオン水を使用して、水性洗浄液に電界質が実質的に検出されなくなるまで洗浄した。その後、ジクロロメタン相から、ジクロロメタンを蒸発留去することにより、固体状態の芳香族ポリカーボネートを得た。重量平均分子量は5100であり、300°Cにおける溶融粘度は5400ポイズであった。

【0048】比較製造例2

特開昭63-314235号公報、実施例7に記載の方法に従い、ビスフェノールAとスピロビインダノールとのポリカーボネート共重合体（モル比50:50）を製造した。得られたポリカーボネート共重合体は、重量平均分子量は44800であり、280°Cにおける溶融粘度は4800ポイズであった。

【0049】実施例1（本発明の樹脂組成物の製造ならびにディスク形基板の作製）

製造例1で製造したポリカーボネート共重合体100重量部、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部をヘンシェルミキサーにて混合した後、単軸押出機（65mm）にて溶融混練し、ペレット化された樹脂組成物を得た。得られたペレットを50tの成形機にて射出成形して、厚さ0.6mm、直径120mmの簡易ディスク形の基板を得た。成形条件は、成形温度260°C、金型温度95°Cであった。

【0050】実施例2

製造例1において、脱イオン水を使用して水性洗浄液に電解質が実質的に検出されなくなるまで洗浄したポリカーボネート共重合体のジクロロメタン溶液100重量部（ポリマー濃度22重量%、すなわち、ポリマー固体分を22重量部含有）に対して、トリオクチルホスファイトジフェニル-2-エチルヘキシルホスファイト0.44重量部（ポリマー固体分100重量部に対して、1重量部）を添加して室温で30分間攪拌した。その後、該ポリカーボネート溶液をメタノール500重量部に排出してポリマーを白色粉状固体として得る以外は、製造例1に記載の方法と同様な方法で操作を行った。得られたポリカーボネート共重合体の樹脂組成物は、リンの元素分析の結果、ポリカーボネート共重合体100重量部に対してトリオクチルホスファイトジフェニル-2-エチルヘキシルホスファイトを0.5重量部（0.5重量%）含有していることが判った。この樹脂組成物を実施例1に記載の方法と同様にして、ペレット化、さらに射出成形することにより、簡易ディスク形の基板を得た。

【0051】実施例3

実施例1において、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部の代わりに、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスファイト0.2重量部を使用する以外は、実施例1に記載の方法と同様に

して、簡易ディスク形の基板を得た。

【0052】実施例4

実施例1において、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部の代わりに、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）-ベンタエリスチリル-ジホスファイト0.1重量部を使用する以外は、実施例1に記載の方法と同様にして、簡易ディスク形の基板を得た。

【0053】実施例5

10 実施例1において、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部の代わりに、テトラフェニル-テトラ（トリデシル）-ベンタエリスチリル-テトラホスファイト0.2重量部を使用する以外は、実施例1に記載の方法と同様にして、簡易ディスク形の基板を得た。

【0054】実施例6

実施例1において、テトラフェニル-テトラ（トリデシル）-ベンタエリスチリル-テトラホスファイト0.2重量部に加えて、ベンタエリスチリル[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.2重量部を使用する以外は、実施例5に記載と同様にして、簡易ディスク形の基板を得た。

【0055】比較例1

比較製造例1で製造したポリカーボネート共重合体100重量部、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部をヘンシェルミキサーにて混合した後、単軸押出機（65mm）にて溶融混練し、ペレット化した樹脂組成物を得た。得られたペレットを40tの成形機にて射出成形して、厚さ0.6mm、直径120mmの簡易ディスク形の基板を得た。成形条件は、成形温度340°C、金型温度95°Cであった。

【0056】比較例2

比較製造例2で製造したポリカーボネート共重合体100重量部、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.2重量部をヘンシェルミキサーにて混合した後、単軸押出機（65mm）にて溶融混練し、ペレット化した樹脂組成物を得た。得られたペレットを50tの成形機にて射出成形して、厚さ0.6mm、直径120mmの簡易ディスク形の基板を得た。成形条件は、成形温度320°C、金型温度95°Cであった。

【0057】比較例3

実施例1において、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトを使用しない以外は、実施例1に記載の方法と同様にして、簡易ディスク形の基板を得た。

【0058】〔評価方法〕各実施例および比較例で製造した簡易ディスク形の基板を用いて、以下に示した項目50 の評価試験を行った。結果を下記の第1表（表1）に示

した。

(1) 外観

試験片の透明性、面状態を目視観察、評価した。
 ○：ひび割れ、クラック、面荒れ等が無く、無色透明で
 面状態の良いもの

×：ひび割れ、クラック、面荒れ等が観察されるもの

(2) 全光線透過率（以下、透過率と称する）

ASTMD-1003法に従った。

(3) 複屈折

精密計（東芝硝子株式会社・SVP-30-II）を用いて、バビネ補整器型法により測定した。

第1表

* (4) 耐熱性

120°Cで熱風乾燥基中に24時間放置した後、試験片を取り出して、肉眼で観察し評価した。

○：成形物の着色、表面の歪、クラック等が無いもの

×：成形物の着色、表面の歪、クラック等が観察されるもの

(5) 色相

簡易ディスク形の基板のYI値を測定した。

【0059】

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
透過率 (%)	91	91	91	91	91	91	90	88	90	
複屈折 (nm)	9	9	9	9	9	9	44	22	10	
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
YI値	1.9	1.5	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.9	2.5	

第1表から明らかなように、本発明のポリカーボネート共重合体を成形して得られる成形物は、透明性、耐熱性等が良好で、且つ、低複屈折性を有していることが明らかとなった。

【0060】実施例7（光ディスクの作製および評価）
 実施例1で製造した樹脂組成物（ペレット状）を120°Cにて18時間乾燥した後、260°Cにて射出成形を行った。すなわち、金型に鏡面を有するスタンパーを装着して、外径130mm、厚さ1.2mmの円盤状の成形物を得た。得られた基板の中心部を、内径15mmとなるよう打ち抜いて、ドーナツ状円盤とした。次に、基板の片面にアルミの真空蒸着を行い、600オングストロームの反射層を設けた。得られた光ディスクの複屈折およびBER（ピットエラーレート）を測定した。ピットエラーレートは、波長780nm、線速2m/s e c、0.8mWのレーザー光を用いて、記録の読みとりのエラーの発生率を測定した。結果を下記の第2表（表2）に示した。

※【0061】比較例4

比較例1で製造した樹脂組成物を使用して、上記実施例7と同様な方法により光ディスクを製造した。得られた光ディスクの複屈折およびBER（ピットエラーレート）を測定した結果を、下記の第2表に示した。

【0062】比較例5

比較例2で製造した樹脂組成物を使用して、上記実施例40 7と同様な方法により光ディスクを製造した。得られた光ディスクの複屈折およびBER（ピットエラーレート）を測定した結果を、下記の第2表に示した。

【0063】比較例6

比較例3で製造した樹脂組成物を使用して、上記実施例7と同様な方法により光ディスクを製造した。得られた光ディスクの複屈折およびBER（ピットエラーレート）を測定した結果を、以下の第2表に示した。

【0064】

【表2】

21

第2表

	複屈折 (Δn_d シングルパス) (nm)	BER (ピット エラーレート)
実施例 7	6	3×10^{-6}
	6	2×10^{-6}
	6	3×10^{-6}
	6	2×10^{-6}
	7	4×10^{-6}
	7	4×10^{-6}
	5	2×10^{-6}
比較例 4	4.0	5×10^{-5}
	1.8	2×10^{-5}

22

第2表から明らかなように、本発明のポリカーボネート共重合体とアリン酸エステル化合物を含む樹脂組成物を用いて、得られる光ディスクは複屈折の低下により、BERが良好である。

【0065】

【発明の効果】ポリカーボネート共重合体とアリン酸エステル化合物を含む本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、着色が極めて少ない上、透明性、機械物性、耐熱性等に優れ、且つ、低複屈折性を有し、さらには溶融流动性が良好で成形加工性に優れており、光ディスク基板、ピックアップレンズ、液晶セル用プラスチック基板、プリズム、光ファイバーなどを代表とする光学部品に有用である。本発明の光学部品として、例えば、上記樹脂組成物を成形して得られる光ディスク基板は、複屈折が小さく光記録特性に優れている。

20

フロントページの書き

(51) Int.Cl.⁷
)

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 11 B 7/24

5 2 6

G 11 B 7/24

5 2 6 G

7/26 // B 29 K 69:00

5 2 1

5 2 6 R

7/26

5 2 1

(72) 発明者 丸林 博雅
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

F ターム(参考) 4F206 AA28 AH73 AH77 AH79 AM32

JA07 JQ81

化学株式会社内

4J002 CG001 EW066 FD036

(72) 発明者 詫摩 啓輔
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

4J029 AC02 AC03 AD01 AE05 BB11C

BD10 BF20 FA07 HC01

5D029 KA19 KC04 KC07 KC13

5D121 AA02 DD05 DD18

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the optic which fabricates this resin constituent and is obtained, and its manufacture method further about the polycarbonate resin constituent containing the specific polycarbonate copolymer which comes to contain a repeat unit and a specific phosphorous acid ester compound. The resin constituent of this invention is excellent in transparency, machine physical properties, thermal resistance, etc. a top with very little coloring, and has low form birefringence, its melting fluidity is still better, it is excellent in fabricating-operation nature, and useful to the optic which makes representation an optical disk substrate, a pickup lens, the plastic plate for liquid crystal cells, prism, an optical fiber, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polycarbonate is broadly used in an automobile, the electrical and electric equipment, and the optical field as engineering plastics. The polycarbonate used broadly now is usually manufactured from halogenation carbonyl compounds, such as 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A is called hereafter) and a phosgene. The polycarbonate manufactured from bisphenol A is the resin equipped with properties, such as transparency, thermal resistance, low moisture permeability, shock resistance, and dimensional stability, with sufficient balance, is used widely, and is especially used in optic fields, such as an optical disk substrate, in recent years. However, in the optical disk used as these information record media, not to mention a disk substrate being transparent in order that a laser beam may pass the main part of a disk, in order to lessen a readout error, having optical homogeneity is called for strongly.

[0003] For example, when the polycarbonate manufactured from bisphenol A is used, in case the residual stress by the capacity change the thermal stress produced in cooling and flow process of the resin at the time of disk substrate molding, molecular orientation, and near a glass transition point etc. becomes a cause and a laser beam passes a disk substrate, a birefringence arises. It becomes a critical defect for optics, such as an optical disk substrate, that it produces the readout error of the recorded information that the optical heterogeneity resulting from this birefringence is large, for example etc. furthermore, since the viscosity at the time of melting is high (for example, in order that this polycarbonate may raise recording density), it is very difficult to carry out injection molding of the disk substrate which has a small diameter of a pit, and to obtain it -- etc. -- the problem was in fabricating-operation nature

[0004] Various new polymer is proposed as a method of solving such a trouble. For example, the spiro-bi-indanol independent polycarbonate or the copolymerization polycarbonate of spiro-bi-indanol and bisphenol A is indicated (JP,63-314235,A etc.). However, transparency and mechanical strength were bad and had the trouble practical -- although the former polycarbonate is a low birefringence, when a fabricating operation is carried out for example, a crack arises in a moldings. Moreover, although transparency and machine physical properties of the latter polycarbonate improved with the increase in the content of bisphenol A, the birefringence became large and there was a trouble in use as optics, such as an information record medium which was mentioned above. moreover, the information record intermediation of which precision processability which was mentioned above is required although some viscosity at the time of melting is low as compared with the polycarbonate manufactured from bisphenol A with these existing polycarbonates -- it was hard to say that it has practically sufficient melting fluidity to carry out injection molding of the disk substrate of the body and its function, and obtain, and solution of these troubles was desired strongly

[0005] This invention persons conquered the trouble of the above [the polycarbonate copolymer which already comes to contain the repeat structural unit expressed with the after-mentioned general formula (1-a) and a general formula (2-a)], transparency and machine physical properties useful to optics, thermal resistance, etc. were good, and they had low form birefringence, and melting fluidity was still better, found out excelling in fabricating-operation nature, and have applied (Japanese Patent Application No. No. 357664 [nine to]). However, in the optic use, it divides to the resin used and high transparency is demanded. That is, if it is in the resin for fabrication of an optic, although immediately after fabrication or an initial hue is naturally good, you have to prevent yellowing by long term deterioration, the fall of transparency, etc. Moreover, in fabrication of the disk substrate of high recording density which has the above more narrow width of recording track and shorter truck length, in order to raise imprint nature, it is necessary to carry out in about 250-300 degrees C or the elevated temperature beyond it, aggravation of a hue, the fall of transparency, etc. usually tend to take place, and the resin constituent which has the stability at the time of the melting fabrication which was very excellent is called for.

[0006]

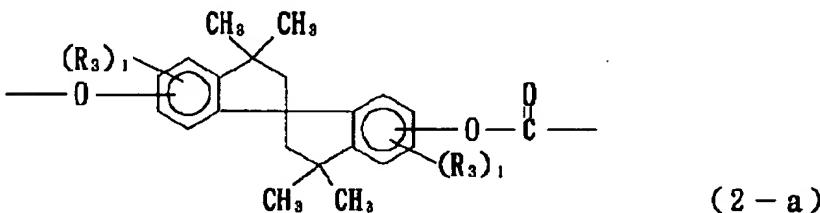
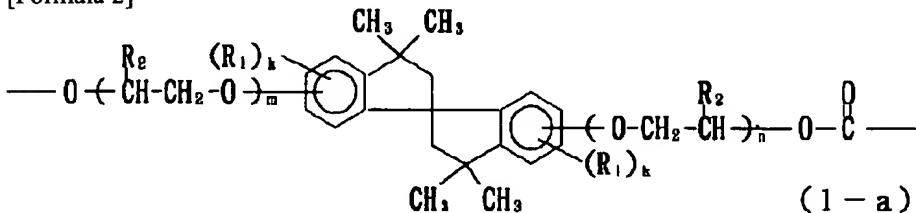
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention conquers the above-mentioned trouble, and is excellent in transparency, machine physical properties, thermal resistance, etc. in a top with very little coloring at the time of fabrication, and has low form birefringence, and its melting fluidity is still better, and it is offering the optic which fabricates this polycarbonate resin constituent in the polycarbonate resin constituent row in which fabrication at low temperature is possible, and is obtained, and its manufacture method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned trouble. That is, this invention relates to the polycarbonate copolymer which comes to contain the repeat structural unit expressed with the ** following general formula (1-a) and a general formula (2-a) (** 2), and the polycarbonate resin constituent characterized by containing the phosphorous acid ester compound of 0.0005 - 5 weight section to this resin 100 weight section.

[0008]

[Formula 2]



(R₁ and R₃ express an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, or a halogen atom independently among an upper formula, respectively, R₂ expresses a hydrogen atom or a methyl group, k and l express the integer of 0-3 independently, respectively, and m and n express the integer of 0-20 independently, respectively.) However, m+n is not 0.

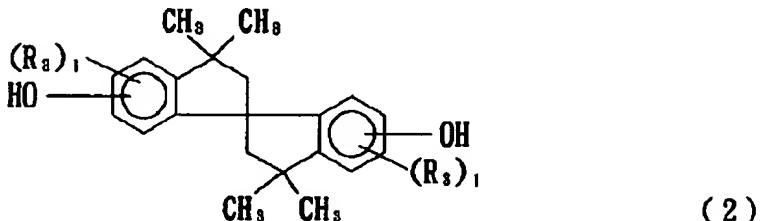
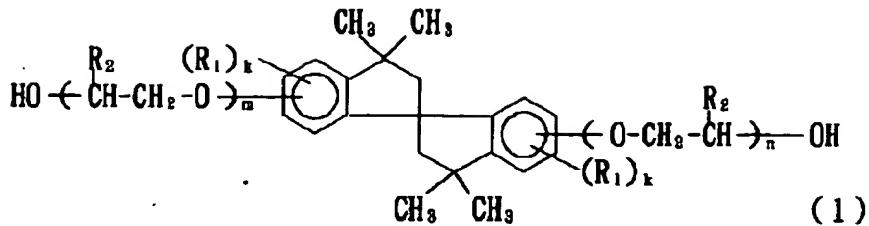
[0009] ** polycarbonate copolymer this invention moreover, in [all / that is expressed with a general formula (1-a) and a general formula (2-a)] a repeat structural unit the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) -- 5-90-mol % -- the polycarbonate resin constituent of the aforementioned ** which is what is included -- ** The polycarbonate resin constituent of the aforementioned ** whose weight average molecular weight of a polycarbonate copolymer is 10000-150000, or **, ** It is related with the manufacture method of the optic which carries out injection molding at the resin temperature of 220-350 degrees C, and 50-150 degrees C of die temperatures in manufacturing an optic using the resin constituent of either the optic and ** aforementioned ** - ** which fabricates the resin constituent of either the aforementioned ** - **, and is obtained.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The polycarbonate resin constituent of this invention is characterized by containing the polycarbonate copolymer which comes to contain the repeat structural unit expressed with the aforementioned general formula (1-a) and a general formula (2-a), and a phosphorous acid ester compound. The polycarbonate copolymer concerning this invention the dihydroxy compound expressed with the dihydroxy compound, the general formula (2), and (** 3) which are expressed with a general formula (1) and (** 3) The repeat structural unit expressed with the aforementioned general formula (1-a) guided from the compound which is made to act with a carbonate precursor, is obtained by copolymerizing, and is expressed with a general formula (1), and a carbonate precursor, It is the copolymer which has both the repeats structural unit of the repeat structural unit expressed with the aforementioned general formula (2-a) guided from the compound expressed with a general formula (2), and a carbonate precursor as an indispensable repeat structural unit. You may be any of a random copolymer, an alternating copolymer, or a block copolymer.

[0011]

[Formula 3]



(The inside of an upper formula, R1, R2, R3, and k, l, m and n are the same as the above)

[0012] Preferably, it is 5-90-mol %, and the rate of a repeat structural unit expressed with the following formula (1-a) contained in [all / that is expressed with a general formula (1-a) and a general formula (2-a)] a repeat structural unit also in these polycarbonate copolymers when the balance of many physical properties, such as thermal resistance and machine physical properties, is taken into consideration is 10-80-mol %, and is 20-70-mol % still more preferably.

[0013] It sets to a general formula (1-a) and a general formula (2-a), and is R1. And R3 An alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, or a halogen atom is expressed independently, respectively. preferably The straight chain which may have the straight chain which may have the substituent, branching or the annular alkyl group, and the substituent, Branching or an annular alkoxy group, a nitro group, or a halogen atom is expressed, and the alkoxy group, nitro group, or halogen atom of the carbon numbers 1-20 which may have preferably the straight chain of the carbon numbers 1-20 which may have the substituent, branching or the annular alkyl group, and the substituent is expressed.

[0014] Preferably, it is R1. And R3 The straight chain which is not replaced [of carbon numbers 1-10], or the alkyl group of branching, It is the alkoxy group or chlorine atom of the straight chain which is not replaced [of carbon numbers 1-10], or branching. more preferably They are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a tert-butyl, a methoxy machine, an ethoxy basis, n-propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy machine, an iso butoxy machine, a tert-butoxy machine, or a chlorine atom. R1 And R3 It carries out and a methyl group or especially a chlorine atom is desirable. Moreover, it sets to a general formula (1-a), and is R2. A hydrogen atom or a methyl group is expressed.

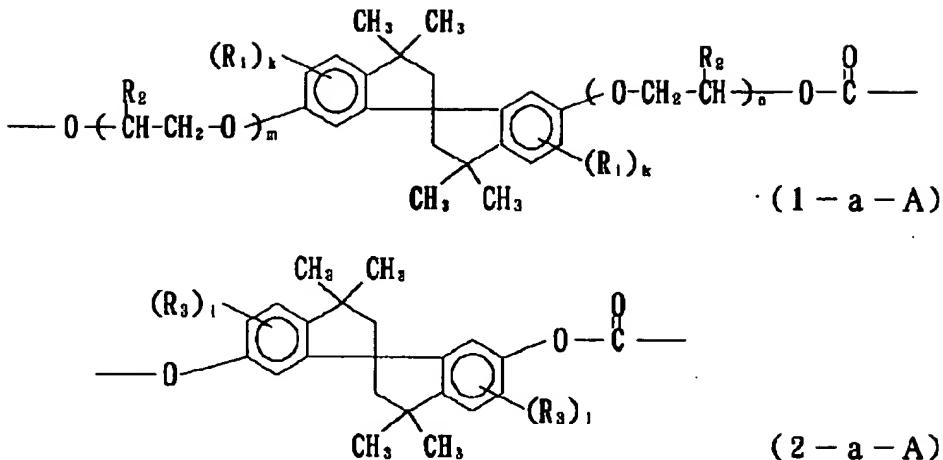
[0015] In a general formula (1-a) and a general formula (2-a), the integer of 0-3 is expressed independently, respectively, and k and l are 0, 1, or 2, and are 0 or 1 more preferably. As k and l, especially the integer 0 is desirable. Moreover, in a general formula (1-a), the integer of 0-20 is expressed independently, respectively, preferably, it is the integer of 0 to 10 and they are [m and n are the integers of 0-5, and] the integer of 0-2 still more preferably. As m and n, especially the integer 1 is desirable. However, m+n is not 0 in these cases.

[0016] a general formula (1-a) -- and -- a general formula (2-a) -- expressing -- having -- a repeat -- a structural unit -- setting -- carbonate -- combination -- or -- carbonate -- combination -- containing -- a substituent -- substitution -- a position -- Spirobi -- an indan -- structure -- inside -- the benzene ring -- a top -- respectively -- four -- five -- six -- or -- seven -- place -- it is -- or -- four -- ' -- five -- ' -- six -- ' -- or -- seven --

[0017] Especially the repeat structural unit expressed with the following formula (1-a-A) (** 4) also in the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) is desirable, and especially the repeat structural unit expressed with the following formula (2-a-A) (** 4) also in the repeat structural unit expressed with a general formula (2-a) is desirable.

[0018]

[Formula 4]



(the inside of a formula, R1, R2, R3, k, and l -- it m calls and n is the same as the above)

[0019] As described above, the polycarbonate copolymer concerning this invention makes a carbonate precursor act on the dihydroxy compound expressed with the dihydroxy compound expressed with the aforementioned general formula (1), and the aforementioned general formula (2), and is obtained by copolymerizing (Japanese Patent Application No. No. 357664 [nine to J]). As the manufacture method, it is a method given in (28) macromolecule composition, well-known edition [4th] various polycarbonate polymerization method [, for example, experimental science lecture, 231-242 pages, and the Maruzen publication (1988), for example,], such as a solution polymerization method, an ester-interchange method, or interfacial polymerization, is used. The method of making carbonate precursors (for example, halogenation carbonyl compounds, such as carbonic acid diester compounds, such as a dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and a diphenyl carbonate, and a phosgene etc.) react to the dihydroxy compound typically expressed with the dihydroxy compound expressed with a general formula (1) and a general formula (2) is used.

[0020] Especially as molecular weight of the polycarbonate copolymer concerning this invention, although not limited, usually, as molecular weight of the standard polystyrene conversion measured by GPC (gel permeation chromatography), it is 5000-200000, and weight average molecular weight is 10000-150000, and is 15000-120000 more preferably. Moreover, especially as a polydispersity index expressed as a ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight, although not limited, preferably, it is 1.5-20.0, and it is 2.0-15.0 and is 2.0-10.0 still more preferably.

[0021] The polycarbonate copolymer concerning this invention may be the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) or a general formula (2-a), and may be a polycarbonate copolymer which comes to contain two or more different repeat structural units. Moreover, you may be the polycarbonate copolymer which comes to contain other repeat structural units other than the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) or a general formula (2-a). the repeat structural unit guided from other dihydroxy compounds other than the dihydroxy compound by which other repeat structural units other than the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) or a general formula (2-a) are expressed with a general formula (1) or a general formula (2) -- it is -- as this dihydroxy compound -- various kinds -- a well-known aromatic dihydroxy compound or an aliphatic dihydroxy compound can be illustrated

[0022] As an example of this aromatic dihydroxy compound For example, screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) ethane, 1, 2-screw (4'-hydroxyphenyl) ethane, a screw (4-hydroxyphenyl) phenylmethane, A screw (4-hydroxyphenyl) diphenylmethane, screw (4-hydroxyphenyl)-1-naphthyl methane, 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) propane "[bisphenol A]", A 2-(4'-hydroxyphenyl)-2-(3'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) butane, 1, and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) butane, 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl)-3-methyl butane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) pentane, 3 and 3-screw (4'-hydroxyphenyl) pentane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) Hexane, A 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) octane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl)-4-methyl pentane, 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) heptane, 4, and 4-screw (4'-hydroxyphenyl) Heptane, 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) tridecane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) octane, 2 and 2-screw (3' - methyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' - ethyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' -n-propyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' - isopropyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' -sec-butyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' -tert-butyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' - cyclohexyl -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' - allyl-compound -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3' - methoxy -4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3', 5' - dimethyl -4'-hydroxyphenyl) Propane, 2 and 2-screw (2', 3', 5', 6'- tetramethyl-4'-hydroxyphenyl) propane, Screw (hydroxy aryl) alkanes, such as screw (4-hydroxyphenyl) cyano methane, 1-cyano -3, 3-screw (4'-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) hexafluoro propane [0023] 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) cyclopentane, 1, and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) cycloheptane, 1, and 1-screw (3' - methyl -4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-screw (3', 5' - dimethyl -4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-screw (3', 5' - dichloro -4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, A 1 and 1-screw (3' - methyl -4'-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane, 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, Screw (hydroxy aryl) cycloalkanes, such as 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) norbornane, 2, and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) adamantine 4 4' - A dihydroxy diphenyl ether, 4, 4' - Dihydroxy -3, a 3'-dimethyl diphenyl ether,

Screw (hydroxy aryl) ether, such as the ethylene glycol screw (4-hydroxyphenyl) ether, 4 4' - A dihydroxydiphenyl sulfide, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3 3'-dicyclohexyl - 4 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, Screw (hydroxy aryl) sulfides, such as 3, 3'-diphenyl -4, and a 4'-dihydroxydiphenyl sulfide Screw (hydroxy aryl) sulfoxides, such as 4, a 4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide, 3, the 3'-dimethyl -4, and a 4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide Screw (hydroxy aryl) sulfones, such as 4, 4'-dihydroxydiphenylsulfone, 4, 4'-dihydroxy -3, and 3'-dimethyl diphenylsulfone Screw (hydroxy aryl) ketones, such as a screw (4-hydroxyphenyl) ketone and a screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) ketone [0024] Furthermore, 7, 7'-dihydroxy -3, 3', 4, 4'-tetrahydro - 4, 4', 4'-tetramethyl - 2 2'-Spirobi (2H-1-benzo pyran), Transformer - 2 Three - Screw -2 (4'-hydroxyphenyl) - Butene, 9 and 9-screw (4'-hydroxyphenyl) fluorene, 3, and 3-screw -2 (4'-hydroxyphenyl) - Butanone, 1, 6-screw (4'-hydroxyphenyl) - 1 Six - Hexane dione, alpha, alpha, alpha', alpha'-tetramethyl - alpha, alpha'-screw (4-hydroxyphenyl)-para xylene, alpha, alpha, alpha', alpha'-tetramethyl - A - screw (4-hydroxyphenyl)-meta xylene, and alpha and alpha'4, 4'-dihydroxy biphenyl, hydroquinone, a resorcinol, etc. are mentioned. Furthermore, an aromatic dihydroxy compound including ester combination which can be manufactured by making two mols of bisphenol A, iso phthaloyl chloride, or one mol of telephthaloyl chloride react, for example is also useful.

[0025] As an example of this aliphatic dihydroxy compound 1, 2-dihydroxy ethane, 1, 3-dihydroxy propane, 1, 4-dihydroxy butane, 1, 5-dihydroxy pentane, the 3-methyl -1, 5-dihydroxy pentane, 1, 6-dihydroxy hexane, 1, 7-dihydroxy heptane, 1, 8-dihydroxy octane, 1, 9-dihydroxy nonane, 1, 10-dihydroxy decane, 1, and 11-dihydroxy undecane, 1, 12-dihydroxy dodecane, dihydroxy neopentyl, 2-ethyl -1, 2-dihydroxy hexane, Dihydroxy alkanes, such as the 2-methyl -1 and 3-dihydroxy propane, Dihydroxy cycloalkanes, such as 1, 3-dihydroxy cyclohexane, 1, and 4-JIHIDOKI lion clo hexane and 2, and 2-screw (4'-hydroxyl cyclohexyl) propane, can be mentioned. Furthermore, o-dihydroxy xylylene, m-dihydroxy xylylene, p-dihydroxy xylylene, 1, 4-screw (2'-hydroxyethyl) benzene, 1, 4-screw (3'-hydroxypropyl) benzene, 1, 4-screw (4'-hydroxy butyl) benzene, Dihydroxy compounds, such as 1, 4-screw (5'-hydroxy pentyl) benzene, 1, 4-screw (6'-hydroxy hexyl) benzene, 2, and 2-screw [4'-(2"-hydroxyethoxy) phenyl] propane, can be mentioned.

[0026] Furthermore, you may contain the repeat structural unit guided from 2 functionality compounds other than the above-mentioned dihydroxy compound as other repeat structural units other than the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) or a general formula (2-a). That is, as 2 functionality compounds other than this dihydroxy compound, compounds, such as an aromatic dicarboxylic acid, an aliphatic dicarboxylic acid, an aromatic diamine, an aliphatic diamine, aromatic diisocyanate, and aliphatic diisocyanate, are mentioned. By using these 2 functionality compounds, the polycarbonate copolymer which contains bases, such as an imino group, an ester machine, an ether machine, an imido basis, an amide group, an urethane machine, and a urea machine, in addition to a carbonate machine is obtained, and this invention also includes this polycarbonate copolymer.

[0027] When other repeat structural units other than the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) or a general formula (2-a) are contained, The rate for which the repeat structural unit expressed with the general formula (1-a) and general formula (2-a) in [all] a repeat structural unit accounts If it is the range which does not spoil the effect of a request of this invention, although it is not restricted especially, usually, it is more than 50 mol %, and it is more than 70 mol %, and is more than 90 mol % more preferably. the repeat unit expressed with the aforementioned general formula (1-a) and a general formula (2-a), without containing other repeat repeat structural units in order to acquire the effect of this invention to the maximum extent -- a shell -- especially a copolymer is desirable

[0028] It may set to the polycarbonate copolymer concerning this invention, and you may be reactant end groups, such as a hydroxy group, a halo hoe mate machine, and a carbonate machine, and an end group may be an inactive end group closed by the molecular weight modifier. Although there is especially no limit, usually, it is 0.001-10-mol % to the total number of mols of a structural unit, and the amount of the end group in the polycarbonate copolymer concerning this invention is 0.01-5-mol %, and is 0.1-3-mol % more preferably.

[0029] In case the polymerization of the polycarbonate copolymer concerning this invention is carried out and it is manufactured according to the aforementioned method, it is desirable to perform a polymerization to the bottom of existence of a molecular weight modifier in order to adjust molecular weight. That what is necessary is just the molecular weight modifier of various known which is not limited especially as this molecular weight modifier, and is used in the case of a well-known polycarbonate polymerization For example, a hydroxy aliphatic compound, a univalent hydroxy aromatic compound, or its univalent derivative for example, the alkali metal of a univalent hydroxy aliphatic compound or a hydroxy aromatic compound or an alkaline-earth-metal salt -- A univalent hydroxy aliphatic compound or the halo hoe mate compound of a hydroxy aromatic compound, The carbonate of a univalent hydroxy aliphatic compound or a hydroxy aromatic compound etc., A univalent carboxylic acid or its derivatives (for example, the alkali metal of a univalent carboxylic acid or an alkaline-earth-metal salt, acid halide of a univalent carboxylic acid, ester of a univalent carboxylic acid, etc.) are mentioned. Although what is necessary is just to use according to a request in order for especially the amount of the molecular weight modifier used not to restrict and to adjust it to the target molecular weight, it is usually 0.001-10-mol % to the total number of mols of the dihydroxy compound which carries out a polymerization, and is 0.01-5-mol % preferably.

[0030] The polycarbonate resin constituent of this invention is characterized by containing the polycarbonate copolymer which comes to contain the repeat structural unit expressed with the aforementioned general formula (1-a) and a general formula (2-a), and a phosphorous acid ester compound. the polycarbonate copolymer 100 weight section in which the amount of the phosphorous acid ester contained in the resin constituent of this invention usually comes to contain the repeat structural unit expressed with a general formula (1-a) and a general formula (2-a) -- receiving -- 0.0005 - 5 weight section -- it is -- desirable -- 0.001 - 3 weight section -- it is 0.01 - 2 weight section more preferably

[0031] Various well-known derivatives can be used as a phosphorous acid ester compound used for the polycarbonate resin constituent of this invention. As an example of this compound, namely, for example, trimethyl phosphite, Triethyl phosphite, tributyl phosphite, trioctyl phosphite, Tris (2-ethylhexyl phosphite), TORINO nil phosphite, Tridecyl phosphite, tris (tridecyl) phosphite, trio KUTADE sill phosphite, Tristearylphosphite, tris (2-chloro ethyl) phosphite, Trialkyl phosphite, such as tris (2, 3-dichloro propyl phosphite) Tris cycloalkyl phosphite, such as tricyclohexyl phosphite Triphenyl phosphite, tricresyl phosphite, tris (ethyl phenyl) phosphite, Tris aryl phosphite, such as tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite and tris (nonylphenyl) phosphite Arylated-alkyl phosphite, such as phenyl-JIDESHIRU phosphite, diphenyl-isoctylphosphite, diphenyl-2-ethylhexyl phosphite, diphenyl-desyl phosphite, and diphenyl-tridecyl phosphite [0032] Screw (tridecyl)-pen TAERI styryl-diphosphite, distearyl-pen TAERI styryl-diphosphite, Diphenyl-pen TAERI styryl-diphosphite, screw (nonylphenyl)-pen TAERI styryl-diphosphite, Screw (2, 4-G tert-butylphenyl)-pen TAERI styryl-diphosphite, Screw (2, 6-G tert-butyl-4-methylphenyl)-pen TAERI styryl-diphosphite, Diphosphite, such as tetraphenyldipropylene glycoldiphosphite, a tetrapod (tridecyl) -4, and 4'-isopropylidenediphenyldiphosphite Mentioning a tetrapod (2, 4-G tert-butylphenyl) -4, 4'-diphenyl phosphite, tetrapod phenyl tetrapod (tridecyl) PENTAERI styryl tetrapod phosphite, trilauryl trithiophosphite, etc. is not limited to these. these phosphorous acid ester compounds are independent -- or two or more kinds can be used, combining

[0033] the various kinds which especially a limit does not have and usually manufacture a resin constituent as a method of manufacturing the polycarbonate resin constituent of this invention -- it can carry out by the well-known method Namely, (1) As opposed to the polycarbonate solution pass after treatment and the refining process after polymerization reaction How (the solution blending method) to isolate polymer as solid-states (for example, fine particles or a pellet etc.) after adding the above-mentioned phosphorous acid ester compound and mixing, Or (2) Once, after isolating a polycarbonate from the aforementioned polycarbonate solution as a solid-state, the above-mentioned phosphorous acid ester compound is added to this solid-state. How to carry out distributed mixture with various, still better known mixed equipments (for example, a turn bull mixer, a Henschel mixer, a ribbon blender, a super mixer, etc.), and carry out, Or (3) After carrying out distributed mixture with various mixers as above-mentioned, it is the method of carrying out melting kneading with an extruder, a Banbury mixer, a roll, etc. Moreover, even if it uses these methods together, it does not interfere.

[0034] The polycarbonate resin constituent of this invention is the range which does not spoil the effect of a request of this invention. The various, still better known additives at the time of manufacture or fabrication, for example, an antioxidant, a thermostabilizer for example, a phenol system, a hindered phenol system, a sulfur system, and a phosphoric-acid metal salt -- ultraviolet ray absorbents, such as a phosphorous acid metal salt, lubricant, the flame retarder of an organic halogenated compound system, a release agent, a pigment, a color, a fluid improvement agent, an antistatic agent, a glass fiber, a glass bead, a barium sulfate, and TiO₂ etc. -- it can add collectively

[0035] The polycarbonate resin constituent of this invention is the range which does not spoil a desired effect, and can also be used as a molding material by blending with the aromatic polycarbonate guided from 2 and 2-screw (4'-hydroxyphenyl) propane at the time of manufacture or fabrication. Furthermore, it is possible to use together with other polymer and to use it as a molding material. As other polymer, polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS plastics, a polymethyl methacrylate, poly truffe RUORO ethylene, a polytetrafluoroethylene, a polyacetal, a polyphenylene oxide, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, a polyamide, a polyimide, a polyamidoimide, polyether imide, a polysulfone, polyether sulphone, PARAOKISHI benzoyl system polyester, a polyarylate, a polysulfide, etc. are mentioned.

[0036] the polycarbonate resin constituent of this invention -- thermoplasticity -- it is -- a melting state -- sinking in to injection molding, extrusion molding, blow molding, a filler, etc. -- possible -- further -- various kinds, such as compression molding and solution casting, -- it can fabricate easily by the well-known forming method

[0037] The polycarbonate resin constituent of this invention can be fabricated as a molding material to the building materials of optical materials, such as a substrate of information record media, such as chassis, such as an electrical machinery and apparatus, housing material, electronic parts, autoparts, and an optical disk, and a camera, a lens of spectacles, and a glass alternative etc. Especially, since the polycarbonate resin constituent of this invention is excellent in transparency, machine physical properties, and thermal resistance, and has low form birefringence and is further excellent in the melting fluidity, it is very useful as a molding material for [various] optics.

[0038] As an optic of this invention, various optics, such as optical lenses, such as optical recording medium substrates, such as an optical disk substrate and a magneto-optic-disk substrate, and a pickup lens, a plastic plate for liquid crystal cells, and prism, can be mentioned. These optics can be suitably manufactured by the various forming methods (typically injection molding etc.) better known than the former which was mentioned above.

[0039] As compared with the general-purpose bisphenol A polycarbonate, the polycarbonate copolymer concerning this invention is a low birefringence, melting trend-of-the-world kinesis has the feature of being good, and the fabrication of it at low temperature is attained comparatively. In case the optic of this invention is manufactured, it is the resin temperature of 230-340 degrees C, and 60-140 degrees C of die temperatures, and they are the resin temperature of 240-330 degrees C, and 70-130 degrees C of die temperatures more preferably. At the time of fabrication, if resin temperature is too high, disassembly of a resin, coloring, etc. will no longer be avoided and transparency will fall. On the other hand, when resin temperature passes too much low, a melting fluidity is not fully acquired, but the imprint nature of metal mold becomes bad, or there are problems, like a birefringence becomes large. Furthermore, if too high, problems, like the deformation at the time of mold release becomes large will arise, and problems, like the birefringence of the optic which will be obtained if too low becomes large produce the die temperature at the time of fabrication.

[0040] The desirable method of manufacturing the optic of this invention is the method of carrying out injection molding in the

range of the resin temperature of 220-350 degrees C, and 50-150 degrees C of die temperatures. Thus, the optic of this invention obtained has low form birefringence, is excellent in many performances (for example, the optical recording property as an optical disk, endurance, etc.), and very useful.

[0041]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained further to a detail, this invention is not limited to the following examples. In addition, measurement of the physical properties of the polycarbonate manufactured in the following examples of manufacture and examples of comparison manufacture was performed by the following methods.

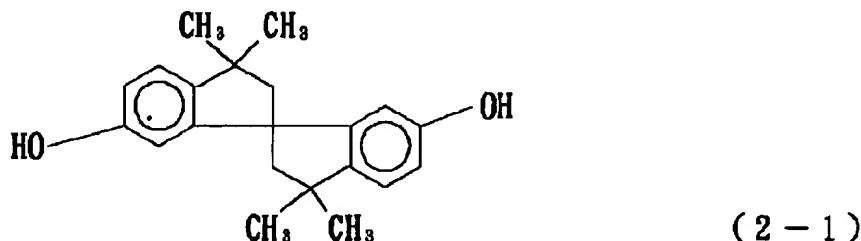
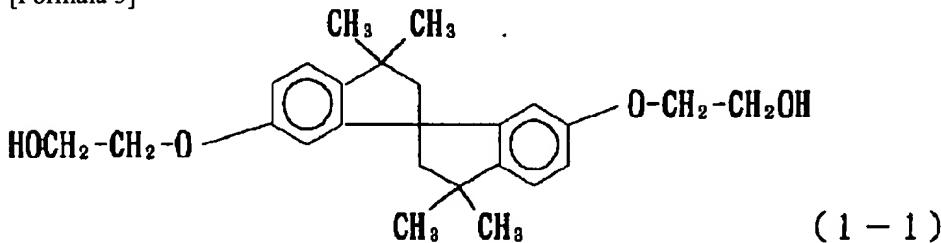
[Measurement of molecular weight] The 0.2-% of the weight chloroform solution of an aromatic polycarbonate was measured by GPC (gel permeation chromatography) [the Showa Denko K.K. make and System-11], and weight average molecular weight (Mw) was calculated. In addition, measured value is a value of standard polystyrene conversion.

[Melt viscosity] The Shimazu quantity-sized formula flow tester (CFT500A) was used, and it measured using the orifice with a diameter [of 0.1cm], and a length of 1cm by 100kg of loads.

[0042] The agitator, the reflux cooling pipe, and the dip tube for phosgene (carbonyl chloride) entrainments were prepared in the flask of 2L of example of manufacture 1 inner capacity. 138.74g (0.35 mols) of dihydroxy compounds expressed with the following formula (1-1) (** 5) and 46.26g (0.15 mols) of dihydroxy compounds expressed with the following formula (2-1) (** 5) were inserted in this flask, and phenol 0.423g (part for pair diol [0.0045 mols; 0.9 mol %]), pyridine 197.75 (2.50 mols), and dichloromethane 700g was further inserted in it as an end halt agent.

[0043]

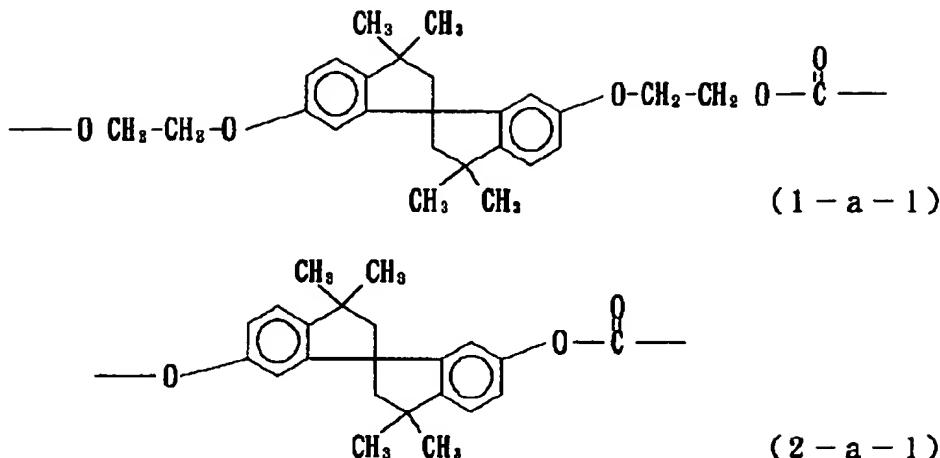
[Formula 5]



[0044] Churning mixture of the after that and reaction mixture on which phosgene 64.35g (0.65 mols) was bet for 3 hours and which supplied it to this mixture under ice-cooling was carried out for further 1 hour. Rinsing was repeated until the water layer became neutral, after washing in hydrochloric-acid solution 5% after the reaction end and removing a superfluous pyridine as a hydrochloride. After having separated liquids, taking out the organic layer and distilling off a dichloromethane under reduced pressure, the polycarbonate copolymer (random copolymer) which comes to contain the repeat structural unit expressed with the following formula (1-a-1) and a formula (2-a-1) (** 6) was obtained by the white powder solid-state by grinding and drying at 100 degrees C for 1 hour. Weight average molecular weight was 98000. When the 0 degree C - 300 degrees C temperature requirement performed differential thermal analysis by the scanning calorimeter (DSC-3100, the Mac Saiensu-Sha Co., Ltd. make), the glass transition temperature (Tg) was 145 degrees C. Moreover, the melt viscosity in 220 degrees C was 5500poise.

[0045]

[Formula 6]



[0046] 1-% of the weight deuteriation chloroform solution of the obtained polycarbonate copolymer The result which measured 1 H-NMR was shown below.

- 1 H-NMR delta (CDCl₃): 1.3 (s, 12H), 1.4 (s, 12H), 2.3 (m, 8H), 3.9-4.5 (m, 8H), 6.3-7.2 (m, 12H)
- IR(KBr method): 1750cm⁻¹ or 1780cm⁻¹ [-O-C(=O)-O-]

Above By asking for the integration ratio of the proton of an ethylene chain, and the proton on a ring by 1 H-NMR measurement, it was checked that the mole ratio of the repeat structural unit expressed with the formula in the obtained polycarbonate copolymer (1-a-1) and the repeat structural unit expressed with a formula (2-a-1) is 70:30.

[0047] From example of comparison manufacture 1 bisphenol A, and the phosgene, the well-known polycarbonate was manufactured according to the following conventional method (interfacial polymerization). The agitator which equipped the flask with a baffle of 2L of inner capacity with grid wings, the reflux cooling pipe, and the dip tube for phosgene entrainments were prepared. 114g (0.50 mols) bisphenol A, a 56g (1.40 mols) sodium hydroxide, 2.58g 4-tert-butylphenol, and 600ml deionized water were inserted in this flask, and solution was prepared. Then, the 600ml dichloromethane was added in this solution, and it considered as 2 phase mixture. The 59.4g (0.60 mols) phosgene was supplied to this mixture with 9.9g speed of supply for /, agitating this 2 phase mixture. The 0.08g triethylamine was added into reaction mixture after the supply end of a phosgene, and churning mixture was carried out for 90 more minutes. Then, churning was stopped, reaction mixture was separated, hydrochloric-acid solution neutralized the dichloromethane phase, and deionized water was used, and it washed until the quality of electric field was no longer substantially detected by the aquosity penetrant remover. Then, the aromatic polycarbonate of a solid state was obtained from the dichloromethane phase by carrying out evaporation distilling off of the dichloromethane. Weight average molecular weight was 51000 and the melt viscosity in 300 degrees C was 5400poise.

[0048] According to the method of a publication, the polycarbonate copolymer (mole ratio 50:50) of bisphenol A and spiro-bi-indanol was manufactured in example of comparison manufacture 2 JP,63-314235,A, and the example 7. The weight average molecular weight of the obtained polycarbonate copolymer was 44800, and the melt viscosity in 280 degrees C was 4800poise.

[0049] Example 1 (it is production of a disk form substrate to the manufacture row of the resin constituent of this invention) After mixing the polycarbonate copolymer 100 weight section and the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section which were manufactured in the example 1 of manufacture in a Henschel mixer, in the single screw extruder (65mm), melting kneading was carried out, it was pelletized, and the ***** constituent was obtained. Injection molding of the obtained pellet was carried out with the 50t making machine, and the substrate with 0.6mm [in thickness] and a diameter of 120mm of simple disk type was obtained. Process conditions were the molding temperature of 260 degrees C, and 95 degrees C of die temperatures.

[0050] Until an electrolyte is no longer substantially detected by the aquosity penetrant remover in the example 1 of example 2 manufacture using deionized water. To the dichloromethane solution 100 weight section (it is 22 weight sections content in 22 % of the weight of polymer concentration, a part for i.e., a polymer solid-state) of the washed polycarbonate copolymer, the trioctyl phosphite diphenyl-2-ethylhexyl phosphite 0.44 weight section (it is 1 weight section to the polymer solid-state part 100 weight section) was added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature. Then, it was operated by the method of a publication, and the same method for the example 1 of manufacture except discharging this polycarbonate solution in the methanol 500 weight section, and obtaining polymer as a white powder solid-state. As for the resin constituent of the obtained polycarbonate copolymer, it turns out [as opposed to / the polycarbonate copolymer 100 weight section / the result of the elemental analysis of Lynn] that 0.5 weight section (0.5 % of the weight) content of the trioctyl phosphite diphenyl-2-ethylhexyl phosphite is carried out. The substrate of simple disk type was obtained pelletizing and by carrying out injection molding further like the method given [this resin constituent] in an example 1.

[0051] In example 3 example 1, the substrate of simple disk type was obtained like the method of a publication in the example 1 instead of the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section except using the diphenyl-2-ethylhexyl phosphite 0.2 weight section.

[0052] In example 4 example 1, the substrate of simple disk type was obtained like the method of a publication in the example 1

instead of the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section except using the screw (2, 6-G tert-butyl-4-methylphenyl)-pen TAERI styryl-diphosphite 0.1 weight section.

[0053] In example 5 example 1, the substrate of simple disk type was obtained like the method of a publication in the example 1 instead of the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section except using the tetrapod phenyl-tetrapod (tridecyl)-pen TAERI styryl-tetrapod phosphite 0.2 weight section.

[0054] In addition to the tetrapod phenyl-tetrapod (tridecyl)-pen TAERI styryl-tetrapod phosphite 0.2 weight section, in example 6 example 5, the substrate of simple disk type was obtained like the publication in the example 5 except using the pen TAERI styryl [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.2 weight section.

[0055] After mixing the polycarbonate copolymer 100 weight section and the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section which were manufactured in the example 1 of example of comparison 1 comparison manufacture in a Henschel mixer, in the single screw extruder (65mm), melting kneading was carried out and the pelletized resin constituent was obtained. Injection molding of the obtained pellet was carried out with the 40t making machine, and the substrate with 0.6mm [in thickness] and a diameter of 120mm of simple disk type was obtained. Process conditions were the molding temperature of 340 degrees C, and 95 degrees C of die temperatures.

[0056] After mixing the polycarbonate copolymer 100 weight section and the tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite 0.2 weight section which were manufactured in the example 2 of example of comparison 2 comparison manufacture in a Henschel mixer, in the single screw extruder (65mm), melting kneading was carried out and the pelletized resin constituent was obtained. Injection molding of the obtained pellet was carried out with the 50t making machine, and the substrate with 0.6mm [in thickness] and a diameter of 120mm of simple disk type was obtained. Process conditions were the molding temperature of 320 degrees C, and 95 degrees C of die temperatures.

[0057] In example of comparison 3 example 1, the substrate of simple disk type was obtained like the method of a publication in the example 1 except not using tris (2, 4-G tert-butylphenyl) phosphite.

[0058] The [evaluation method] The evaluation examination of the item shown below was performed using the substrate of simple disk type manufactured in each example and the example of comparison. The result was shown in the 1st following table (Table 1).

(1) The transparency of the piece of an appearance test and the field state were viewing-observed, and were evaluated.

O : Thing x: It crocodiles, there are not a crack, a field dry area, etc., and it is transparent and colorless, and is the crocodiling good thing (2) all light transmission (permeability is called hereafter) of a field state by which a crack, a field dry area, etc. are observed.

The ASTMD-1003 method was followed.

(3) It measured by the BABINE compensation machine type method using the birefringence precision stress meter (Toshiba glass incorporated company and SVP-30-II).

(4) After leaving it in a hot-air-drying machine in the thermal resistance of 120 degrees C for 24 hours, the test piece was taken out, and it observed with the naked eye and evaluated.

O : YI value of the substrate of the thing (5) hue simple disk type with which coloring of a thing x:moldings without coloring of a moldings, distortion of a front face, a crack, etc., distortion of a front face, a crack, etc. are observed was measured.

[0059]

[Table 1]

第1表

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
外観	○	○	○	○	○	○	○	×	○
透過率 (%)	91	91	91	91	91	91	90	88	90
複屈折 (nm)	9	9	9	9	9	9	44	22	10
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
Y I 値	1.9	1.5	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.9	2.5

the moldings which fabricates the polycarbonate copolymer of this invention and is obtained had transparency, good thermal resistance, etc., and having low form birefringence became whether to be difference so that clearly from the 1st table [0060] Example 7 (production and evaluation of an optical disk)

After drying the resin constituent (the shape of a pellet) manufactured in the example 1 at 120 degrees C for 18 hours, injection molding was performed at 260 degrees C. That is, metal mold was equipped with the stamper which has a mirror plane, and the moldings of the shape of a disk with an outer diameter [of 130mm] and a thickness of 1.2mm was obtained. The core of the obtained substrate was pierced so that it might become the bore of 15mm, and it was used as the doughnut-like disk. Next, vacuum deposition of aluminum was performed on one side of a substrate, and the 600A reflecting layer was prepared. The birefringence of the obtained optical disk and BER (bit error rate) were measured. The bit error rate measured the incidence rate of an error of the readout of record using the wavelength of 780nm, linear velocity 2 m/sec, and the 0.8mW laser beam. The result was shown in the 2nd following table (Table 2).

[0061] The resin constituent manufactured in the example 1 of example of comparison 4 comparison was used, and the optical disk was manufactured by the same method as the above-mentioned example 7. The result which measured the birefringence of the obtained optical disk and BER (bit error rate) was shown in the 2nd following table.

[0062] The resin constituent manufactured in the example 2 of example of comparison 5 comparison was used, and the optical disk was manufactured by the same method as the above-mentioned example 7. The result which measured the birefringence of the obtained optical disk and BER (bit error rate) was shown in the 2nd following table.

[0063] The resin constituent manufactured in the example 3 of example of comparison 6 comparison was used, and the optical disk was manufactured by the same method as the above-mentioned example 7. The result which measured the birefringence of the obtained optical disk and BER (bit error rate) was shown in the following table [2nd].

[0064]
[Table 2]

第2表

	複屈折 (Δn_d シングルパス) (nm)	BER (ピット エラーレート)
実施例	7	3×10^{-6}
	9	2×10^{-6}
	10	3×10^{-6}
	11	2×10^{-6}
	12	4×10^{-6}
	13	4×10^{-6}
	14	2×10^{-6}
比較例	4	5×10^{-5}
	5	2×10^{-6}

The optical disk obtained using the resin constituent containing the polycarbonate copolymer and phosphorous acid ester compound of this invention has good BER by the fall of a birefringence so that clearly from the 2nd table.

[0065]

[Effect of the Invention] The polycarbonate resin constituent of a polycarbonate copolymer and this invention containing a phosphorous acid ester compound is excellent in transparency, machine physical properties, thermal resistance, etc. a top with very little coloring, and has low form birefringence, its melting fluidity is still better, it is excellent in fabricating-operation nature, and useful to the optic which makes representation an optical disk substrate, a pickup lens, the plastic plate for liquid crystal cells, prism, an optical fiber, etc. The optical disk substrate which fabricates for example, the above-mentioned resin constituent, and is obtained as an optic of this invention excels [birefringence] in the optical recording property small.

[Translation done.]